WO 2005/032254 PCT/EP2004/010910

Fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen

Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Reispathogenen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) Trifloxystrobin der Formel II,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Reispathogenen mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

- Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).
- Die Verbindung II, (E)-Methoxyimino-{(E)-α-[1-(α,α,α-trifluor-m-tolyl)ethylidenamino-oxy]-o-tolyl}essigsäuremethylester, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (EP-A 460 575; common name: Triflo-xystrobin). Trifloxystrobin ist im Markt etabliert, hauptsächlich als Getreidefungizid gegen Mehltau- und Rostkrankheiten, die durch Ascomyceten, bzw. Basidiomyceten verursacht werden.

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit Trifloxystrobin (CGA-279202) sind allgemein aus EP-A 988 790 bekannt. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift umfasst, ist jedoch nicht explizit erwähnt. Die Kombination der Verbindung I mit Trifloxystrobin ist daher neu.

Die aus EP-A 988 790 bekannten synergistischen Mischungen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, wie z. B. Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben.

10

15

20

25

35

40

5

Aufgrund der speziellen Kultivierungsbedingungen von Reispflanzen bestehen deutlich andere Anforderungen an ein Reisfungizid als an Fungizide, die im Getreide- oder Obstbau angewandt werden. Unterschiede bestehen in der Anwendungsmethode: Neben der vielerorts angewandten Blattapplikation wird im modernen Reisanbau das Fungizid direkt bei, oder kurz nach der Aussaat auf den Boden ausgebracht. Das Fungizid wird über die Wurzeln in die Pflanze aufgenommen und im Pflanzensaft in der Pflanze zu den zu schützenden Pflanzenteilen transportiert wird. Im Getreide- oder Obstbau hingegen wird das Fungizid üblicherweise auf die Blätter oder die Früchte appliziert, daher spielt in diesen Kulturen die Systemik der Wirkstoffe eine erheblich geringere Rolle.

Auch sind in Reis andere Pathogene typisch als in Getreide oder Obst. *Pyricularia oryzae*, *Cochliobolus miyabeanus* und *Corticium sasakii* (syn. *Rhizoctonia solani*) sind die Erreger der bedeutendsten Krankheiten von Reispflanzen. *Rhizoctonia solani* ist das einzige landwirtschaftlich bedeutende Pathogen innerhalb der Unterklasse *Agaricomycetidae*. Dieser Pilz befällt die Pflanze nicht wie die meisten anderen Pilze über Sporen, sondern über eine Myzelinfektion.

Aus diesem Grund sind Erkenntnisse zur fungiziden Wirkung von Getreide- oder Obst-30 bau nicht auf Reiskulturen übertragbar.

Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen üblicherweise Mischungen verschiedener

Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

- Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Reispathogenen bei möglichst geringen Aufwandmengen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.
- Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung
 der Verbindungen I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und
 der Verbindung II nacheinander Reispathogene besser bekämpfen lassen als mit den
 Einzelverbindungen.
- 15 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 20 Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:
 - Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,
 - Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
 - Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tetraconazol, Triadimeron, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Myclozolin, Procymidon,

25

30

- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zineb,
 - Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Pyroquilon, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenylderivate wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,

- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofosmethyl, Quintozene, Zoxamid,
 - Strobilurine wie Fluoxastrobin, Metominostrobin, Orysastrobin oder Pyraclostrobin,
 - Sulfensäurederivate wie Captafol,
- 10 Zimtsäureamide und Analoge wie Flumetover.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt. Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen Reispathogene aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten und Basidiomyceten. Sie können zur Saatgutbehandlung, wie auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden. Bevorzugt erfolgt die Applikation der Verbindungen I und II durch Besprühen der Blätter. Die Anwendung der Verbindungen kann auch durch Granulatapplikation oder Bestäuben der Böden erfolgen.

25

30

15

20

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von Schadpilzen an Reispflanzen und an deren Saatgut, wie *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten, sowie *Pyricularia oryzae*. Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung des Reisbrands, der durch *Pyricularia oryzae* verursacht wird und der Braunfleckenkrankheit an Reis, die durch *Cochliobolus miyabeanus* verursacht wird.

Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Kombination der Verbindungen I und II auch zur Bekämpfung anderer Pathogene geeignet, wie z. B. Septoria- und Puccinia-Arten in Getreide und Alternaria- und Boytritis-Arten in Gemüse, Obst und Wein.

35

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

5

Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:50, bevorzugt 10:1 bis 1:10, insbesondere 10:1 bis 1:5 angewandt.

Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.

10

20

25

30

35

40

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 750 g/100 kg, insbesondere 5 bis 500 g/100 kg verwendet.

Bei der Bekämpfung für Reispflanzen pathogener Schadpilze erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Sämlinge, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Aceta-

te (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,

Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

20

25

30

15

5

10

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

5

10

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B) Dispergierbare Konzentrate (DC)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C) Emulgierbare Konzentrate (EC)

15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzol-20 sulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D) Emulsionen (EW, EO)

40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E) Suspensionen (SC, OD)

20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

35 F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in
Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

5

- 2. Produkte für die Direktapplikation
- H) Stäube (DP)

5 Gew. Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

- I) Granulate (GR, FG, GG, MG)
- 0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.
 - J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

20

25

30

35

40

15

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

5

10

15

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden zu den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende 20 Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel 1 - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand verursacht durch Pyricularia oryzae

30

35

25

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Pflanzen in Prozent. Diese 40 Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

5 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

15

30

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

20 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

25 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

Als Vergleichsverbindungen wurden die von den in EP-A 988 790 beschriebenen Trifloxystrobin-Mischungen bekannten Verbindungen A und B verwendet:

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	-	(60 % Befall)
2	1	. 16	67
		16	2
3	II (Trifloxystrobin)	4	2
4	Vergleich A	16	59
5	Vergleich B	16	67

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	i + ii 16 + 4 ppm 4:1	92	68
7	l + II 16 + 16 ppm 1:1	100	68

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Tabelle C – Vergleichsversuche

Tubono o			
Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
8	A + II 16 + 4 ppm 4:1	67	60
9	A + II 16 + 16 ppm 1:1	67	60
10	B + II 16 + 4 ppm 4:1	67	68
11	B + II 16 + 16 ppm 1:1	76	68

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen gegen Reisbrand aufgrund des starken Synergismus erheblich besser wirksam sind, als die Trifloxystrobin-Mischungen der aus EP-A 988 780 bekannten Vergleichsverbindungen.

5

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Braunfleckenkrankheit des Reises verursacht durch *Cochliobolus miyabeanus* bei protektiver Behandlung

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Cochliobolus miyabeanus inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammem bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für sechs Tage aufgestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

Die Auswertung erfolgte analog Beispiel 1.

Tabelle D - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
12	Kontrolle (unbehandelt)	•	(90% Befall)
		16	56
13	I	4	33
		16	33
14	II (Trifloxystrobin)	4	0

Tabelle E - erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
15	1 + 11 16 + 4 ppm 4:1	78	56
16	i + ii 4 + 16 ppm 1:4	83	53

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

WO 2005/032254 PCT/EP2004/010910

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) Trifloxystrobin der Formel II,

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.

15

3. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.

- 4. Verfahren zur Bekämpfung von reispathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 oder des Mittels gemäß Anspruch 3 behandelt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 oder das Mittel gemäß Anspruch 3 in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 oder das Mittel gemäß Anspruch 3 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Pyricularia oryzae* oder *Cochliobolus miyabeanus* bekämpft wird.
 - 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
- 15 10. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Reispathogenen geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N43/90 //(A01N43/90,37:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{tabular}{ll} \begin{tabular}{ll} Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) \\ IPC 7 & A01N \end{tabular}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
P,A	WO 2004/045283 A (BASF AG; GROTE THOMAS (DE); SCHOEFL ULRICH (DE); STIERL REINHARD (DE)) 3 June 2004 (2004-06-03) claims 1-10	1-10	
P,A	WO 2004/045289 A (BASF AG; GROTE THOMAS (DE); SCHOEFL ULRICH (DE); STIERL REINHARD (DE)) 3 June 2004 (2004-06-03) claims 1-11	1-10	
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application paragraphs '0001!, '0009! - '0011!, '0015! - '0017!, '0047!, '0084! - '0088! claims 3,5,6	1-10	
	- /		

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filling date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 November 2004	02/12/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31~70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340–3016	Authorized officer Marie, G



	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	neigvant to Gain No.
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application page 3 page 7, lines 8-20 page 8, lines 1,2	1-10
A	EP 0 460 575 A (CIBA GEIGY AG) 11 December 1991 (1991-12-11) cited in the application page 11, line 30 examples B2-B5,B7	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT formation on patent family members

Interprise Application No PCT/EP2004/010910

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004045283 A	03-06-2004	WO	2004045283 A2	03-06-2004
WO 2004045289 A	03-06-2004	WO	2004045289 A1	03-06-2004
EP 0988790 A	29-03-2000	AT	240648 T	15-06-2003
		DE	69908052 D1	26-06-2003
		DE	69908052 T2	27-11-2003
		DK	988790 T3	22-09-2003
		EP	0988790 A1	29-03-2000
		ES	2203021 T3	01-04-2004
		PT	988790 T	31-10-2003
		SI	988790 T1	31-10-2003
WO 9846607 A	22-10-1998	AT	202779 T	15-07-2001
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		ΑU	6576898 A	11-11-1998
		DE	69801048 D1	09-08-2001
		DE	69801048 T2	14-03-2002
		DK	975634 T3	24-09-2001
		EP	0975634 A1	02-02-2000
		ËS	2160408 T3	01-11-2001
		GR	3036714 T3	31-12-2001
		PT	975634 T	28-12-2001
				22-10-1998
		MO	9846607 A1	
		ZA	9803055 A	11-10-1999
EP 0460575 A	11-12-1991	СН	689421 A5	15-04-1999
		AR	247725 A1	31-03-1995
		AT	143003 T	15-10-1996
		ΑŢ	182880 T	15-08-1999
		AT	233236 T	15-03-2003
		AU	633735 B2	04-02-1993
		AU	7816791 A	12-12-1991
		BR	9102305 A	14-01-1992
		CA	2043733 A1	06-12-1991
		CS	9101688 A3	15-01-1992
		DE	59108191 D1	24-10-1996
		DE	59109146 D1	09-09-1999
		DE	59109247 D1	03-04-2003
		DK	460575 T3	07-10-1996
		DK	694529 T3	06-03-2000
		DK	893434 T3	26-05-2003
		EP	0460575 A1	11-12-1991
		EP.	0703215 A1	27-03-1996
		ĒΡ	0694529 A1	31-01-1996
		ĒΡ	0893434 A1	27-01-1999
		ES	2091834 T3	16-11-1996
		ES	2137421 T3	16-12-1999
		ES	2192722 T3	16-10-2003
		GR	3021080 T3	31-12-1996
1				29-02-2000
		GR	3031643 T3	
		HK	1005721 A1	22-01-1999
		ĤŪ	57541 A2	30-12-1991
		ΙE	20010092 A1	20-03-2002
1		IE	911899 A1	18-12-1991
1		IE	970618 A1	23-02-2000
1		ΙL	98341 A	16-10-1996
		JP	3000240 B2	17-01-2000
		JP	4235953 A	25-08-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Interponal Application No PCT/EP2004/010910

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0460575 A		LU	90620 A9	05-10-2000
		LV	10609 A ,B	20-04-1995
		NL	350004 I1	02-09-2002
		NZ	238346 A	24-02-1995
		PL	290533 A1	04-05-1992
		PT	97848 A ,B	31-03-1992
		SG	42939 A1	17-10-1997
		SK	278282 B6	07-08-1996
		RU	2077527 C1	20-04-1997
		US	6407100 B1	18-06-2002
		US	6355634 B1	12-03-2002
		KR	172948 B1	30-03-1999
		LT	1709 A ,B	25-07-1995
		MX	26077 A	01-10-1993
		ZA	9104221 A	25-03-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A. KL	ASSI	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTA	NDES
IPK		A01N43/90	
		//(A01N43/90,37:50)	
		//(AUIN43/30,3/.30/	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 **A01N**

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweil diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
nategorie*	Decomining and Perone-Instituting, somett entrudenten unter Auguse der in Dentacht kommenden 1 eile	Don. Anapidon W.
P,A	WO 2004/045283 A (BASF AG ; GROTE THOMAS (DE); SCHOEFL ULRICH (DE); STIERL REINHARD (DE)) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Ansprüche 1-10	1-10
P,A	WO 2004/045289 A (BASF AG ; GROTE THOMAS (DE); SCHOEFL ULRICH (DE); STIERL REINHARD (DE)) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Ansprüche 1-11	1-10
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID CO) 29. Mārz 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0001!, '0009! - '0011!, '0015! - '0017!, '0047!, '0084! - '0088! Ansprüche 3,5,6	1-10
	-/	

ondomon	
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. November 2004	02/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Nt. – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016	Marie, G

Siehe Anhang Patentfamilie

Fax: (+31-70) 340-3016



		PCI/EP200			
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID CO) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3 Seite 7, Zeilen 8-20 Seite 8, Zeilen 1,2		1-10		
A	Seite 8, Zeilen 1,2 EP 0 460 575 A (CIBA GEIGY AG) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 11, Zeile 30 Beispiele B2-B5,B7		1-10		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intermales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010910

	PCT/EP2004/010910			.004/010910		
lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004045283	Α	03-06-2004	WO	2004045283	3 A2	03-06-2004
WO 2004045289	Α	03-06-2004	WO	2004045289	A1	03-06-2004
EP 0988790	A	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES	240648 69908052 69908052 988790 0988790 2203021	2 D1 2 T2 3 T3 3 A1 4 T3	15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 01-04-2004
			PT SI	988790 988790 		31-10-2003 31-10-2003
WO 9846607	A	22-10-1998	AT AU DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 6576898 69801048 69801048 975634 2160408 3036714 975634 9846602	3 A 3 D1 3 T2 4 T3 4 A1 3 T3 4 T3 4 T 7 A1	15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
EP 0460575	A	11-12-1991	- CARTATUURASEEEKKKKPPPPSSSRRKUEEELLPP	68942: 24772! 14300: 18288(23323(63373; 781679: 910230! 204373: 910168(5910819: 5910924: 46057(69452: 89343(046057: 070321: 069452: 089343(209183(213742 219272 302108(303164) 100572 5754 2001009 91189 97061 9834 300024 423595	53055 A1 5305 A1 5305 A1 5305 A1 5305 A1 5305 A1 5305 A1 5305 A1 5306 A1 5307 A1 5308	15-04-1999 31-03-1995 15-10-1996 15-08-1999 15-03-2003 04-02-1993 12-12-1991 14-01-1992 06-12-1991 15-01-1992 24-10-1996 09-09-1999 03-04-2003 07-10-1996 06-03-2000 26-05-2003 11-12-1991 27-03-1996 31-01-1996 27-01-1999 16-11-1996 16-12-1999 16-10-2003 31-12-1991 27-03-2000 22-01-1999 30-12-1991 20-03-2000 18-12-1991 23-02-2000 16-10-1996 17-01-2000 25-08-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

Inter hales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010910

	erchenbericht Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 04	460575	Α		LU	90620 A9)	05-10-2000	
.				LV	10609 A	, B	20-04-1995	
				NL	350004 I1		02-09-2002	
				NZ	238346 A		24-02-1995	
				PL	290533 A1		04-05-1992	
				PT	97848 A	,B	31-03-1992	
				SG	42939 A1	ٳ	17-10-1997	
				SK	278282 B6	5	07-08-1996	
				RU	2077527 C1	l	20-04-1997	
				US	6407100 B1	l	18-06-2002	
				US	6355634 B1	l	12-03-2002	
				KR	172948 B1	l	30-03-1999	
				LT	1709 A	, B	25-07-1995	
Į.				MX	26077 A	•	01-10-1993	
				ZA	9104221 A		25-03-1992	